ICS 19.020
CCS F13

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 2152—2020

生物质发电厂固体燃料中氯、氟含量测定方法

Determination of chlorine and fluorine in solid fuel of biomass power plant

2020-10-23 发布　　2021-02-01 实施

国家能源局 公布

目　次

1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 试剂和材料 1
4 仪器设备 1
5 试验准备 3
6 仪器分析 4
7 结果计算 4
8 精密度 5
9 试验报告 5
附录 A（资料性附录）氧弹分解系统 6
附录 B（资料性附录）标准物质色谱图 7

前　言

本标准按照 GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国电力企业联合会提出

本标准由中国电力企业联合会生物质发电标准化技术委员会(CEC/TC 24)归口。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：广东电科院能源技术有限责任公司、广东粤电湛江生物质发电有限公司、华北电力大学、瑞士万通（中国）有限公司、武汉大学、艾卡（广州））仪器设备有限公司、广州能源检测研究院、西安热工研究院有限公司

本标准主要起草人：张宏亮、范圣平、毕武林、陈刚、肖伟、陈洪世、李薇、张萍、梁汉贤、于萍、陈志伟、宋炳信、杜希荣、宋景慧、杨培秀、林木松、李柚、欧恩谊、杜晓光

本标准是首次发布。

本文件在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

生物质发电厂固体燃料中氯、氟含量测定方法

1 范围

本标准规定了测定生物质发电厂固体燃料中氯、氟含量的试剂和材料、仪器设备、试验准备、仪器分析、结果计算、精密度和试验报告。

本标准适用于生物质发电厂固体燃料中氯、氟含量测定。本方法氯检测范围是 3.80mg/kg～200×10^2 mg/kg，氟检测范围是 1.50mg/kg～65.0mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 28730 固体生物质燃料样品制备方法

GB/T 28731 固体生物质燃料工业分析方法

3 试剂和材料

3.1 试验用水

试验用水为新制备的去离子水，电阻率不应小于 18.2 MΩ·cm，其余指标应符合 GB/T 6682 规定的二级水规格。

3.2 试验试剂

氟化钠(NaF）、氯化钠(NaCl)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3) ，以上试剂均为优级纯。

3.3 氧气

纯度不低于 99.5%，不含可燃成分，禁止使用电解氧。

4 仪器设备

4.1 离子色谱仪

选择合适的流动相、分离柱、抑制器及相应的色谱条件，配电导检测器，系统平衡至基线稳定。

仪器参考条件如下：

色谱柱：柱尺寸为 250mm×4.0mm 的阴离子色谱柱

流动相：7.5 mmol/L Na_2CO_3+0.75 mmol/L NaOH

流速：0.6 mL/min

柱温：25 ℃

检测器温度：30 ℃

进样量：20 μL（定量环）

抑制器：超微填充嵌体结构自动连续再生抑制器和二氧化碳抑制器

4.2 氧弹分解系统

氧弹分解系统由氧弹、试样点火装置、充氧站、安全保护装置、气体吸收站等构成，参见附录 A。氧弹容积应为 200 mL～400 mL，弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。氧弹应保持完全气密，并可对液体量化回收。

氧弹由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼等合金钢制成，内表面光滑洁净，组件材料应耐热并不发生任何影响测试结果的化学反应。

4.3 压饼机

压制直径 8mm～10mm，厚度 2mm～5mm 的圆饼状样品，样品无散碎，磨具及压杆由硬质钢制成，表面光洁。

4.4 天平

精度 0.1mg，量程为 0 g~220 g。

4.5 水浴

容积 4.9L，功率 500W，控温精度±1 ℃。

4.6 燃烧皿

由铂金、镍铬钢或石英制成，规格高 17 mm～18 mm，底部直径 19 mm～20 mm，上部直径 25 mm～26 mm，厚 0.5 mm。

4.7 点火材料

直径 0.1 mm 的铁、铜、镍丝，或采用无卤棉线。

4.8 针筒式水性滤膜过滤器

直径 13mm，滤膜孔径 0.22 μm，聚四氟乙烯材质。

4.9 注射器

2.5 mL，聚丙烯材料。

4.10 容量瓶

A 级棕色玻璃，容量 100 mL 、1000 mL。

4.11 气体吸收站

容量 50ml，高硼硅玻璃材质，具有连接氧弹的放气手柄和可调节放气速率的流量调节阀。

5 试验准备

5.1 试剂准备

5.1.1 氟标准贮备液(1000 mg/L)

准确称取 2.210l g 经 100 ℃±5 ℃烘干 4 h 并冷却至室温的氟化钠，溶于水(见 3.1)，移入 1000 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，在 4℃下保存。该贮备液每 1mL 含有 1.0 mg 的氟。或采用国家标准物质中心氟标准溶液 1000 mg/L。

5.1.2 氯标准贮备液(1000 mg/L)

准确称取 1.6485 g 经 500 ℃～600 ℃下灼烧至恒重的氯化钠，溶于水(见 3.1)，移入 1000 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，在 4 ℃下保存。该贮备液每 1 mL 含有 1.0 mg 的氯。或采用国家标准物质中心氯标准溶液 1000 mg/L。

5.1.3 氟标准使用液(10 mg/L)

吸取 1.0 mL 氟标准贮备液，置于 100 mL 容量瓶中，加水(见 3.1)至刻度，混匀。标准使用液应现用现配。

5.1.4 吸收液（0.5 mol/L）

将 28.0540 g 氢氧化钾溶于水(见 3.1)并稀释至 1000 mL。

5.2 试样准备

5.2.1 样品前处理

试样按照 GB/T 28730 制备到 0.2mm，达成空气干燥状态后，按照 GB/T 28731 测定空干基水分。

5.2.2 试样称量

准确称量 0.5 g 试样两份（精确到 0.1 mg），在压饼机中压饼后分别放入氧弹燃烧皿中（见 4.6）。

5.2.3 充氧

安装好点火材料（见 4.7），点火材料不应接触燃烧皿。氧弹内加入 10 mL 吸收液（见 3.6），使氧弹内壁润湿。拧紧氧弹盖，往氧弹中缓缓充入氧气（见 3.7），直至压力到 2.8 MPa，达到压力后持续充氧时间不少于 15 s。

5.2.4 燃烧

将氧弹放入安全保护装置中，点火燃烧。燃烧结束后用手柄将氧弹转移到冷水浴中，氧弹浸没在冷水浴中 5 min。

5.2.5 吸收

将氧弹与气体吸收站连接，气体吸收站中加入 40 mL 吸收液（见 5.1.4）。开启氧弹放气阀放气，通过放气手柄和气体调节阀将废气缓慢放入气体吸收站中，放气时间不少于 2 min，使吸收液充分吸收

氧弹中氟、氯可溶性燃烧产物。

5.2.6 定容

将氧弹和气体吸收站中的吸收液完全转移至 100 mL 容量瓶中。使用超纯水彻底冲洗氧弹内部、燃烧皿和氧弹盖子的内表面，并入容量瓶中，定容，摇匀，待测。

5.3 空白样品准备

不称取试样到氧弹燃烧皿内，其余按照 5.2.3 至 5.2.6 步骤进行空白样品制备，所用试剂应与试样制备所用试剂取自同一试剂瓶。需进行两次空白样品制备。

5.4 标准溶液准备

分别准确移取氟标准使用液（见 5.1.3）0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 和氯标准贮备液（见 5.1.2）0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、10.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。混合标准工作溶液中，氟浓度依次为 0 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L，氯浓度依次为 0 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、100 mg/L。混合标准工作溶液应现用现配。

5.5 仪器准备

连接离子色谱仪和工作站，启动高压泵，预热2 h至基线平衡。

6 仪器分析

6.1 标准曲线绘制

用 2.5 mL 注射器吸取混合标准工作溶液（见 5.4）从低到高浓度依次进样，得到相应浓度色谱图。以氟和氯的浓度（mg/L）为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。标准工作液中的氟、氯离子响应值应在仪器检测的线性范围之内。典型离子色谱图参见附录 B。

6.2 试样分析

试样溶液经 0.22 μm 水性滤膜过滤器过滤后，用注射器分别吸取等体积的试样溶液和空白溶液，在相同工作条件下，依次注入离子色谱仪中，记录色谱图，以色谱峰面积积分值定量。试液中氟、氯响应值应在标准线性范围内，当浓度过高时，应适当稀释。

7 结果计算

试样中空气干燥基氯（氟）含量按公式（1）计算：

$$Cl_{ad}(F_{ad}) = \frac{C_{cl}(C_f) - C_{cl0}(C_{f0})}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中：

$Cl_{ad}(Fa_d)$—试样中空气干燥基氯（氟）含量，mg/kg；

$C_{Cl}(C_f)$—试样溶液中氯（氟）的浓度，mg/L；

C_{Cl0}（C_{fo}）—空白溶液中氯（氟）的浓度，mg/L；

m—试样质量，g。

报告结果为干燥基时，试样中氯、氟含量根据公式（2）进行基准换算：

$$Cl_d(F_d) = Cl_{ad}(F_{ad}) \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (2)$$

式中：

$Cl_d(F_d)$ —试样中干燥基氯（氟）含量，mg/kg；

Mad—试样中空干基水分含量，%。

试样中氯（氟）含量测定值和报告值均保留三位有效数字。

8 精密度

按照 GB/T 6379.2 确定方法的精密度，按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平），其中，X 为试样测试结果的平均值。

8.1 重复性

同一操作人员，使用同一台仪器，在相同的测试条件下，对同一试样两次测定结果的差值不应超过表 1 中 r 值。

8.2 再现性

不同实验室的不同操作人员使用不同仪器，对同一试样所得两个独立测试结果之差，不应超过表 1 中 R 值。

表 1 方法精密度

含量范围	重复性限r	再现性限R
氯：3.80mg/kg～200×10^2 mg/kg	r=0.04X+0.02	R =0.16X+0.06
氟：1.50mg/kg～65.0mg/kg	r=0.07X+0.95	R =0.10X+1.47

9 试验报告

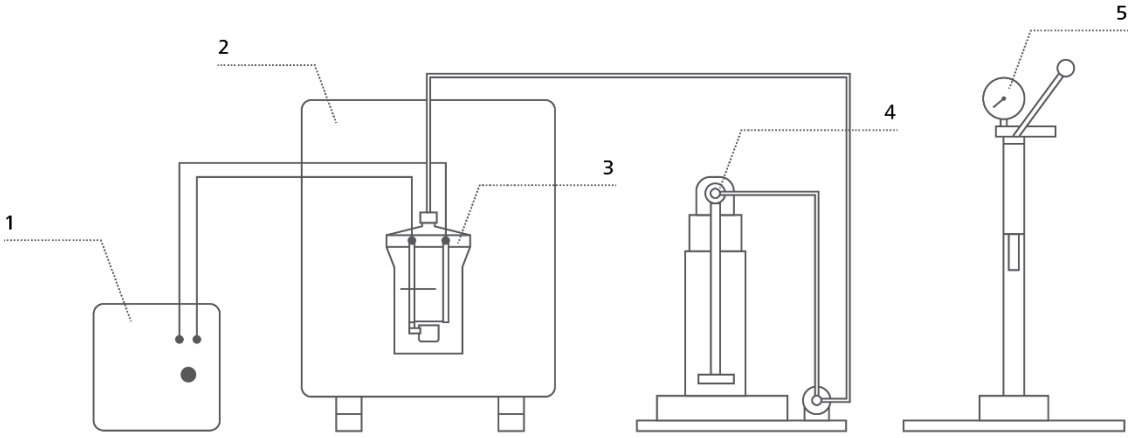
试验报告应包括样品编号、依据标准、使用方法、试验结果、与标准的任何偏离、试验中出现的异常现象、试验日期等信息。

附录 A

（资料性附录）

氧弹分解系统结构示意图

氧弹分解系统结构示意图见图 A.1。



1—点火装置；2—安全保护装置；3—氧弹（防卤素型）；4—气体吸收站；5—充氧站

图 A.1 氧弹分解系统结构示意图

附录 B

（资料性附录）

标准物质色谱图

氯、氟标准物质色谱图见图 B.1。

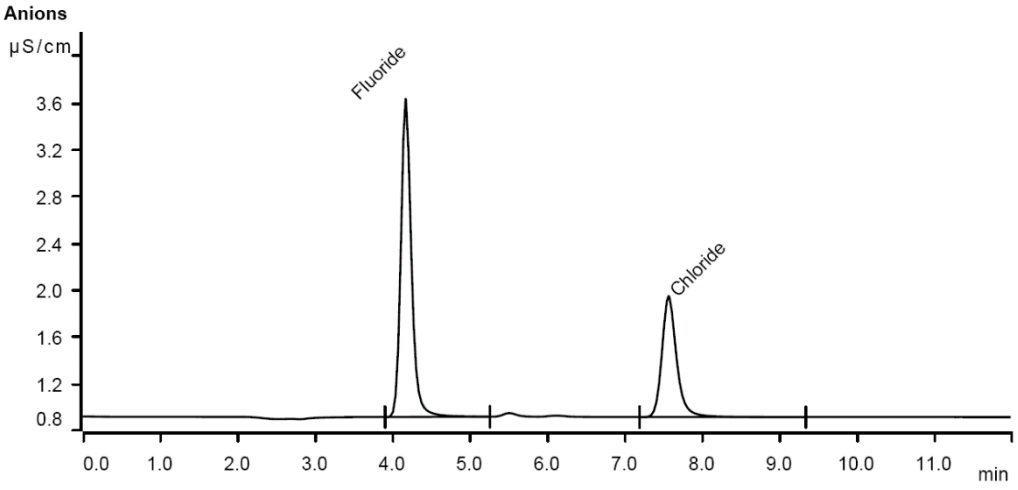


图 B.1 氯、氟离子标准物质色谱图